

特許出願公開番号 4

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-193862

(P2002-193862A)

(43)公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/10		B 0 1 J 31/10	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9
C 0 7 C 39/16		C 0 7 C 39/16	

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全4頁)

(21)出願番号	特願2000-399933(P2000-399933)	(71)出願人 000183657 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横網一丁目6番1号
(22)出願日	平成12年12月28日 (2000.12.28)	(72)発明者 稲渡 鉄也 山口県徳山市新宮町1番1号
		(74)代理人 100078732 弁理士 大谷 保 Fターム(参考) 4G069 AA02 BA24A BA24B CB25 DA06 4H006 AA02 AA04 AC25 AC42 BA52 BA72 DA64 FC52 FE13 4I039 CA19 CA60 CG10

(54)【発明の名称】 ビスフェノールAの製造方法

(57)【要約】

【課題】 フェノールとアセトンとからビスフェノールAを製造するに際し、多段反応装置を用い、触媒の陽イオン交換樹脂からのスルホン酸基の脱離を抑制し、品質の良好なビスフェノールAを得ると共に、触媒量を少なくすることができるビスフェノールAの製造方法を提供すること。

【解決手段】 陽イオン交換樹脂を触媒とし、遊離のメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンとを縮合させ、ビスフェノールAを製造するに当たり、該陽イオン交換樹脂を充填した少なくとも2基の固定床断熱反応器を直列に配置すると共に、各反応器入口に熱交換器を設置してなる多段反応装置に、フェノールとアセトンを供給し、各反応器内の温度が90°C以上にならないように調整する。

(2)

特開2002-193862

2

ルなどが生成する。特に、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる場合、これらの副生物の含有量が少なく、着色のない高純度のビスフェノールAが要求される。このため、反応速度を上げるとともに、上記副生物の生成を抑え、選択率を高めるために、助触媒としてメルカプタン類が用いられる。

【0004】フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造する際の反応温度に関しては、例えば(1)60～85℃の反応温度でエチルメルカプタンを

10 添加してフェノールとアセトンを接触反応させる方法

(特公昭52-12700号公報)、(2)フェノール／アセトンモル比が2～10で、強酸の存在下、80℃を超えない温度で反応させる方法(特公昭52-42790号公報)、(3)80℃を超えない温度で、酸性薬剤の存在下に実質上アセトンを完全に反応させる方法(特公昭57-14329号公報)などが開示されている。

【0005】しかしながら、前記(1)においては、反応を一段階で行うことを前提としており、この前提条件

20 において反応温度を85℃以下にする場合、固定床の断熱反応器では、転化率を低く抑えるか、又は入口温度を低くして触媒量を多くする処置が必要となり、効率的とはいえない。一方、前記(2)及び(3)においては、いずれも触媒として塩酸又は硫酸を用いることを前提にしており、陽イオン交換樹脂を用いる方法ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、陽イオン交換樹脂を触媒とし、メルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンからビスフェノールAを製造するに際し、多段反応装置を用い、陽イオン交換樹脂からのスルホン酸基の脱離を抑制し、品質の良好なビスフェノールAを得ると共に、触媒量を少なくすることができるビスフェノールAの工業的に有利な製造方法に関するものである。

【0007】

【従来の技術】ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。この反応において用いられる酸触媒としては、従来、硫酸や塩化水素などの無機鉱酸が用いられていたが、近年、陽イオン交換樹脂が注目され(英國特許第842209号明細書、同第849565号明細書、同第883391号明細書)、工業的に用いられるようになってきた。

【0008】一方、助触媒として用いられる硫黄化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、チオグリコール酸などの置換基を有する若しくは有しないアルキルメルカプタン類が有効であることが知られている(米国特許第2359242号明細書、同第2775620号明細書)。このメルカプタン類は、反応速度を上げるとともに、選択率を向上させる作用を有している。例えば、ビスフェノールAの製造においては、反応副生物として、主に2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(o,p'-二体)が生成し、その他トリスフェノール、ポリフェノ-

30 ルなどを生成する。特に、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる場合、これらの副生物の含有量が少なく、着色のない高純度のビスフェノールAが要求される。このため、反応速度を上げるとともに、上記副生物の生成を抑え、選択率を高めるために、助触媒としてメルカプタン類が用いられる。

【0009】すなわち、本発明は、陽イオン交換樹脂を

40 触媒とし、遊離のメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンとを縮合させ、ビスフェノールAを製造するに当たり、該陽イオン交換樹脂を充填した少なくとも2基の固定床断熱反応器を直列に配置すると共に、各反応器入口に熱交換器を設置してなる多段反応装置に、フェノールとアセトンを供給し、各反応器内の温度

50 が90℃以上にならないように調整して縮合させること

(3)

特開2002-193862

3

を特徴とするビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、陽イオン交換樹脂を触媒とし、かつ遊離のメルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンとを縮合させ、ビスフェノールAを製造する方法であって、上記陽イオン交換樹脂としては、特に制限ではなく、従来ビスフェノールAの触媒として慣用されているものを用いることができるが、特に触媒活性などの点から、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適である。

【0010】該スルホン酸型陽イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化ステレン-ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】一方、助触媒である遊離メルカプタン類は、分子内にSH基を遊離の形で有する化合物を指し、このようなものとしては、アルキルメルカプタンや、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカブトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカブトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、β-メルカブトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオール、2,2-ジメチルチアゾリジンなどのアミノアルカンチオール、メルカブトエタノールなどのメルカブトアルコールなどが挙げられるが、これらの中で、アルキルメルカプタンが助触媒としての効果の点で、特に好ましい。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】これらのメルカプタン類は、前記陽イオン交換樹脂上に固定化させ、助触媒として機能させることもできる。前記メルカプタン類の使用量は、一般に原料のアセトンに対して、0.1~20モル%、好ましくは1~10モル%の範囲で選定される。また、フェノールとアセトンとの使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量はできるだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3~30モル、好ましくは5~15モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎ

10

20

30

50

4

たり、凝固して運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要ではない。

【0013】本発明の方法においては、前記陽イオン交換樹脂を充填した少なくとも2基の固定床断熱反応器を直列に配置すると共に、各反応器入口に熱交換器を設置してなる多段反応装置が用いられる。この多段反応装置にフェノールとアセトンが供給されると共に、助触媒のメルカプタン類が陽イオン交換樹脂に固定化されない場合には供給される。これらの供給方法については特に制限はなく、フェノール、アセトン及びメルカプタン類を最前段の反応器に一括供給してもよいし、あるいはフェノールのみを最前段の反応器に一括供給し、アセトン及びメルカプタン類を各反応器に分割供給してもよい。

【0014】本発明の方法においては、各反応器内の温度が90°C以上にならないように、各反応器の入口に設置された熱交換器により反応温度を制御する。この反応温度が90°C以上になると陽イオン交換樹脂からのスルホン酸基の脱離が生じ、製品ビスフェノールAの品質が劣化する原因となる。好ましい反応温度は40°C以上90°C未満であり、特に60°C以上90°C未満が好ましい。反応温度が40°C未満では反応速度が遅い上、反応粘度が極めて高く、場合により固化するおそれがある。

【0015】この反応におけるアセトン/フェノールモル比は、通常1/30~1/3、好ましくは1/15~1/5の範囲で選ばれる。このモル比が1/30より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、1/3より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。一方、メルカプタン類が陽イオン交換樹脂に固定化されない場合には、メルカブタン類/アセトンモル比は、通常0.1/100~20/100、好ましくは1/100~10/100の範囲で選ばれる。このモル比が0.1/100より小さい場合、反応速度やビスフェノールAの選択率の向上効果が十分に發揮されないおそれがあり、20/100より大きいとその量の割には効果の向上はあまり認められない。

【0016】さらにLHSV(液時空間速度)は、最後段の反応器において、通常0.2~30 hr⁻¹、好ましくは0.5~10 hr⁻¹の範囲で選ばれる。本発明の方法においては、多段反応装置から出てきた反応混合物は、公知の方法により後処理が施され、ビスフェノールAが取り出される。次に、この後処理の一例について説明すると、まず晶析に先立って濃縮を行う。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度130~170°C、圧力13~53 kPaの条件で濃縮が行われる。温度が130°C未満では高真空が必要となり、170°Cを超えると不純物が増加したり、着色の原因となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は25~40重量%未満にあるのが有利である。この濃度が25重量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、40重量

(4)

特開2002-193862

5

%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

【0017】濃縮残液からのビスフェノールAとフェノールとの付加物の晶析は、通常減圧下で水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行われる。この真空冷却晶析法においては、該濃縮残液に、水を3～20重量%程度添加し、通常温度40～70℃、圧力3～13kPaの条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が3重量%未満では除熱能力が十分ではなく、20重量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。また晶析温度が40℃未満では晶析後の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり好ましくない。

【0018】次に、このようにして晶析されたビスフェノールAとフェノールの付加物は、公知の方法により分離したのち、通常、フェノールにより洗浄処理が施される。次いで、洗浄処理された付加物をビスフェノールAとフェノールとに分解処理するが、この場合、温度は通常130～200℃、好ましくは150～180℃の範囲で選ばれ、一方圧力は通常3～20kPaの範囲で選ばれる。この分解処理により得られたビスフェノールAは、その中の残留フェノールをスチームストリッピングなどの方法により、実質上完全に除去することによって、高品質のビスフェノールAが得られる。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

反応器3基を直列に配置すると共に、各反応器の入口に熱交換器を設置し、各反応器には陽イオン交換樹脂〔スルホン化ステレンジビニルベンゼンコポリマー、三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンSK104〕をそれぞ

れ充填した。フェノールは一段目の反応器に供給し、アセトン及び助触媒のエチルメルカプタンはそれぞれ各反応器に分割供給した。

【0020】反応条件は、トータルのアセトン/フェノールモル比が1/6、5、エチルメルカプタン/アセトンモル比が5/100、最後段の反応器におけるLHSVが1hr⁻¹、各反応器の入口温度が79℃になるよう調整して、反応を行った。この際、反応器出口温度は最高87℃であった。反応混合物から常法に従って得られた製品ビスフェノールAの溶解色はAPHA15であった。

【0021】実施例2

実施例1において、トータルアセトン/フェノールモル比を1/6、5、最後段の反応器におけるLHSVを0.9hr⁻¹及び各反応器の入口温度を70℃に変更した以外は、実施例1と同様にして反応を行った。この際、反応器出口温度は最高77℃であった。反応混合物から常法に従って得られた製品ビスフェノールAの溶解色はAPHA15であった。

【0022】比較例1

実施例1において、各反応器の入口温度を83℃に変更した以外は、実施例1と同様にして反応を行った。この際、反応器出口温度は最高91℃であった。反応混合物から常法に従って得られた製品ビスフェノールAの溶解色はAPHA20であった。

【0023】

【発明の効果】本発明の方法によれば陽イオン交換樹脂を触媒とし、メルカプタン類を助触媒として、フェノールとアセトンとからビスフェノールAを製造するに際し、多段反応装置を用い、陽イオン交換樹脂からのスルホン酸基の脱離を抑制することにより、品質の良好なビスフェノールAが得られると共に、触媒量を少なくすることができる。